

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 AVR. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

RÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

INPI

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

INPI  
N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 G W / 210502

<b>REPRISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> 09 MAI 2003 <b>Reservé à l'INPI</b> <b>LIEU</b> 75 INPI PARIS <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> 0305619 <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</b> <b>PAR L'INPI</b> 09 MAI 2003		<b>1</b> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> <b>Cabinet SUEUR &amp; L'HELGOUALCH</b> <b>109, boulevard Haussmann</b> <b>75008 PARIS</b>
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>(facultatif)</i> B0520FR		
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie
<b>2</b> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____
<b>3</b> <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Aquo-oxo chlorure de titane, procédé pour sa préparation.		
<b>4</b> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date _____ N° Pays ou organisation Date _____ N° Pays ou organisation Date _____ N° <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>
<b>5</b> <b>DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Prénoms		
Forme juridique		Etablissement Public à caractère scientifique et technique
N° SIREN		_____
Code APE-NAF		_____
Domicile ou siège	Rue	3, rue Michel Ange
	Code postal et ville	75016 PARIS
	Pays	FR
Nationalité		FR
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		N° de télécopie <i>(facultatif)</i>
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
<input type="checkbox"/> <b>S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>		

Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2

**BR2**

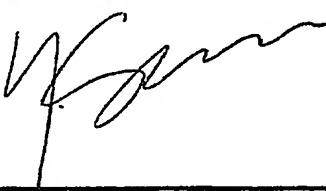
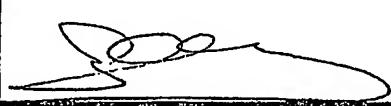
REPRISE DES PIÈCES

RESERVÉ À L'INPI

DATE 2009  
75 INPI PARIS  
LIEU 0305619

N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

<b>1 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	109, boulevard Haussmann
	Code postal et ville	75100 PARIS
	Pays	FR
N° de téléphone (facultatif)		01.53.30.26.30.
N° de télécopie (facultatif)		01.53.30.26.39.
Adresse électronique (facultatif)		sueur@cabinet-sueur.fr
<b>2 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>3 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt
		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>4 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques
		<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>
<b>5 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>6 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		
Yvette SUEUR CPI 92-1232		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

La présente invention concerne un aquo-oxo chlorure de titane, un procédé pour sa préparation, ainsi que diverses applications.

La photocatalyse hétérogène à l'aide de dioxyde de titane sur support est une technique d'oxydation avancée qui trouve des applications notamment dans la dépollution de l'eau et de l'air. Elle repose sur la transformation de molécules à la surface du dioxyde de titane sous l'action d'un rayonnement UV et en présence d'oxygène et d'eau, qui peut conduire à une dégradation totale en éléments simples tels  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ . L'efficacité du photocatalyseur dépend de ses propriétés physico-chimiques, sa forme allotropique, sa surface spécifique ou son acidité de surface. L'utilisation du photocatalyseur déposé sur un support permet d'éviter les étapes de filtration pour récupérer le photocatalyseur dans le cas de la dépollution de l'eau ou pour optimiser le contact entre les effluents pollués et le photocatalyseur dans le cas de la dépollution de l'air. Les supports utilisés pour les catalyseurs sont variés. On peut citer les oxydes (par exemple  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pulvérulents, fibreux ou massifs, les celluloses fibreuses (papiers), les polymères synthétiques et le verre. Une couche de  $\text{TiO}_2$  peut être déposée sur un support par un procédé sol-gel, dans lequel on utilise directement une poudre de dioxyde de titane mise en suspension, ou un précurseur tel que le tétrachlorure de titane ou un alcoxyde de titane qui se transforme en dioxyde de titane après un traitement thermique. Selon la source de dioxyde de titane, le dépôt peut être effectué par la technique de trempage-retrait (dip-coating), par pulvérisation (spray-coating) ou par dépôt en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition). L'adhérence de l'oxyde de titane pulvérulent au support est obtenue par l'emploi d'alcoxydes de silicium et/ou de titane sous forme polymérique.

Les films de  $\text{TiO}_2$  déposés par voie sol-gel présentent des inconvénients majeurs vis-à-vis de l'abrasion et/ou de la résistance à la corrosion des couches. Ils sont difficiles à obtenir sous forme de revêtements épais ( $>1 \mu\text{m}$ ) sans craquelure. Les films sont généralement assez fragiles et

ils ont une faible résistance à l'abrasion. En outre, il existe généralement un effet opposé entre l'adhérence du  $TiO_2$  au support et l'activité photocatalytique spécifique du  $TiO_2$ . Des températures relativement élevées sont nécessaires 5 pour obtenir  $TiO_2$  et atteindre de bonnes propriétés ( $T = 350, 450^\circ C$ ), mais dans cette gamme de température, on observe une diffusion des ions  $Na^+$  contenus dans le verre utilisé comme substrat vers la couche de  $TiO_2$ . Cette diffusion est néfaste pour l'activité photocatalytique, car les ions  $Na^+$  10 favorisent la recombinaison des paires électron-trou, et il est donc nécessaire d'interposer une couche barrière, ce qui introduit un surcoût.

Reichmann, et al., [Acta Cryst. (1987), C43, 1681-1683] ont identifié, dans le produit formé par la réaction 15 spontanée de  $TiCl_4$  avec l'humidité de l'air, un composé dont la formule déduite de l'analyse élémentaire est  $TiCl(OH)_3 \cdot 2H_2O$ . Cet oxychlorure se présente sous forme d'agglomérats. De petits cristaux irréguliers ont été isolés du centre des agglomérats et soumis à diverses analyses. La stœchiométrie 20 de ces cristaux correspond à  $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8 \cdot HCl \cdot 7H_2O$ , et la structure consiste en un octamère de titane cubique. Les paramètres de la maille monoclinique sont les suivants :  $a = 20,306(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,717(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 25,398(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117,201(6)^\circ$ , et le groupe de symétrie  $C2/c$ . Cependant, la 25 présence de nombreuses molécules d'eau dont les facteurs d'occupation ne sont pas des nombres entiers traduit une distribution de composition et/ou un désordre associé à une mauvaise qualité des cristallites.

Les interactions entre surfaces et les propriétés des 30 interfaces pouvant conditionner les performances des matériaux, le but de la présente invention est de fournir un nouveau procédé de préparation d'un précurseur d'oxyde de titane adapté à la fabrication des dispositifs dans lesquels l'oxyde de titane est sous forme de film sur un substrat, 35 notamment pour la photocatalyse ou pour l'élaboration d'éléments semi-conducteurs.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'aquo-oxo chlorure de titane,

l'aquo-oxo chlorure de titane obtenu, ainsi que ses applications.

Le procédé de préparation d'aquo-oxo chlorure de titane selon l'invention consiste à hydrolyser  $TiOCl_2$  soit dans une atmosphère dont le taux d'humidité est maintenu entre 50 et 60%, soit par un carbonate alcalin  $A_2CO_3$ , pour obtenir un aquo-oxo chlorure de titane, désigné ci-après par " $Ti_8O_{12}$ ".

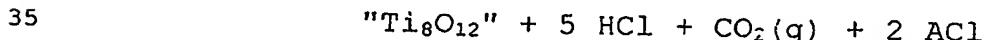
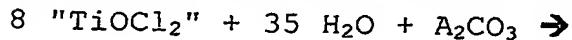
Le composé  $TiOCl_2$  étant très hygroscopique, il est utilisé en solution dans une solution aqueuse concentrée en acide chlorhydrique, c'est-à-dire sous forme d'une solution aqueuse  $TiOCl_2 \cdot yHCl$ . La concentration en HCl de la solution est avantageusement d'environ 2 M. La concentration en  $TiOCl_2$  dans cette solution est de préférence entre 4 M et 5,5 M. Des solutions commerciales de  $TiOCl_2$  4,3 M ou 5 M dans une solution concentrée de HCl sont disponibles. Le composé  $TiOCl_2 \cdot yHCl$  est désigné ci-après par " $TiOCl_2$ ".

Pour hydrolyser le composé " $TiOCl_2$ " par maintien dans une atmosphère ayant un taux d'humidité de 50 à 60%, il est particulièrement intéressant de placer une solution de " $TiOCl_2$ " à température ambiante au dessus d'un mélange  $H_2SO_4/H_2O$  dans des quantités respectives telles que l'humidité relative est de l'ordre de 50 à 60% et de laisser en contact pendant environ 5 semaines. La conversion se fait selon le schéma réactionnel suivant :



L'acide sulfurique présent dans le milieu réactionnel permet d'éliminer HCl qui se forme.

Lorsque l'hydrolyse est effectuée par un carbonate, on met en présence à température ambiante une solution de " $TiOCl_2$ " et un carbonate alcalin  $A_2CO_3$  dans des quantités respectives telles que le rapport  $Ti/A = 4 \pm 0,5$ , de préférence  $4 \pm 0,1$ , et on laisse en contact pendant 48 à 72 heures. La conversion se fait selon le schéma réactionnel suivant :



Le composé " $Ti_8O_{12}$ " est obtenu sous forme de cristaux par le procédé de l'invention. Il a la composition massique suivante : Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%, qui correspond à

la formule  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de l'aquo-oxo chlorure de titane, désigné ci-après par "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>".

Ledit composé a une structure monoclinique. Les paramètres de la maille monoclinique sont les suivants :  $a = 20,3152(11)$  Å,  $b = 11,718(7)$  Å,  $c = 24,2606(16)$  Å,  $\beta = 111,136(7)^\circ$ , et le groupe de symétrie est Cc.

Le composé "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" est soluble dans les solvants polaires, tels que par exemple l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc. Il peut être conservé sous forme "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dans ces solutions en maintenant le pH à une valeur inférieure à 2, ce qui stabilise le cation [Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub>]<sup>8+</sup>.

Des particules monodispersées de " $Ti_8O_{12}$ " dans un solvant polaire peuvent être obtenues en 24 heures en ajustant la force ionique de la solution à une valeur comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  en  $Cl^-$ . Un exemple de réalisation consiste à introduire dans un solvant polaire, une quantité de " $Ti_8O_{12}$ " telle que la concentration en titane [Ti] soit par exemple 0,1 M, et une quantité de chlorure de métal alcalin telle que la concentration en chlorure  $[Cl^-]$  soit comprise entre  $10^{-2}$  M et  $10^{-3}$  M. Dans ces solutions, l'addition d'ions chlorure favorise la dissociation des cristaux de " $Ti_8O_{12}$ " et la dispersion des clusters dans le solvant polaire, du fait que les ions  $Cl^-$  entourent le polycation  $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]^{8+}$ .

Les solutions ainsi obtenues peuvent être utilisées  
25 pour le dépôt de couches minces formées de cristaux sur un substrat. Le dépôt peut être effectué par les techniques de trempage-retrait, de pulvérisation ou de dépôt en phase vapeur pour tous les types de substrat, par exemple un substrat de verre, ou par électrodéposition lorsque le  
30 substrat est un métallique. Les couches ainsi obtenues ont une excellente adhérence aux supports basiques en raison de l'interaction chimique acido-basique entre le polycation chargé positivement  $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]^{8+}$  et le support basique, par exemple le verre.

35 Les solutions de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" peuvent en outre être utilisées pour la préparation *in situ* à température ambiante des formes habituelles de TiO<sub>2</sub>, mais aussi de nouvelles variétés dont la dimensionnalité des réseaux et la taille des parti-

cules sont contrôlées. Par un contrôle précis du pH et le choix du solvant de la solution contenant le composé "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>", d'autres formes polycondensées (1D, 2D, 3D) d'oxyde de titane peuvent être préparées. Ainsi que mentionné précédemment, le maintien d'une solution de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dans un solvant polaire à un pH<2 conserve "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" sous forme de l'aquo-oxo chlorure de titane du fait que le polycation [Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub>]<sup>8-</sup> est stabilisé. Dans une solution de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" portée à un pH entre 2 et 3, l'aquo-oxo chlorure de titane subit un début d'hydrolyse et forme un polymère. Lorsque le pH de la solution est entre 4 et 6, c'est-à-dire lorsque la solution tend vers le point de charge nulle, l'aquo-oxo chlorure de titane est hydrolysé pour former des solides 3D. Les particules les plus chargées sont les plus stables et la cinétique de polycondensation est d'autant plus rapide que l'on s'approche du point de charge nulle. Pour ralentir la cinétique, on utilise des solvants dont les constantes diélectriques sont plus faibles ( $\epsilon_{H_2O} = 78,5$  ;  $\epsilon_{Ethanol} = 24,3$ ). Le pH d'une solution alcoolique peut être diminué par exemple par addition d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH).

Le produit "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" obtenu par le procédé proposé est utile notamment comme élément semi-conducteur d'une cellule photovoltaïque. Un autre objet de la présente invention est constitué par une cellule photovoltaïque dans laquelle l'élément semi-conducteur est constitué par un aquo-oxo chlorure de titane selon la présente invention.

Le produit selon l'invention est en outre utile comme photocatalyseur dans les traitements de purification de l'air ou de l'eau. L'invention a donc pour autre objet un procédé de purification photocatalytique de l'air dans lequel le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon la présente invention sur support, et un procédé de purification photocatalytique d'effluents aqueux dans lequel le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon l'invention sur support. Pour cette application, il est particulièrement préféré d'utiliser des solutions monodispersées dans lesquelles le diamètre des particules est voisin de 2 nm,

(0D), ce qui augmente de façon considérable la surface spécifique.

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples donnés ci-après, auxquels elle n'est cependant 5 pas limitée.

Les supports utilisés pour les dépôts de couches de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" sont des plaques de verre nettoyées au préalable à l'aide d'une solution de RBS diluée à 2% dans l'eau pure. La solution de RBS, commercialisée par la société Saint Gobain, 10 est une solution alcaline contenant des éléments tensio-actifs anioniques, des phosphates, des hydrates et des agents chlorés.

#### Exemple 1

##### Préparation de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>"

15 On a placé à température ambiante, quelques millilitres d'une solution aqueuse de TiOCl<sub>2</sub>•yHCl (5,5 M) dans un dessiccateur contenant 500 ml d'un mélange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O afin de contrôler l'humidité relative. Après plusieurs jours, des cristaux transparents se sont formés. Les cristaux obtenus 20 sont conservés dans des récipients étanches pour éviter toute dégradation.

L'analyse chimique a donné la composition massique suivante : Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%. Elle correspond à la formulation [Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub>]Cl<sub>8</sub>•HCl•7H<sub>2</sub>O de l'aquo-oxo 25 chlorure de titane.

#### Exemple 2

##### Préparation de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>"

On a ajouté du carbonate de sodium à une solution aqueuse 5,5 M de TiOCl<sub>2</sub>•yHCl dans des proportions telles que 30 le rapport molaire Ti/Ca soit égal à 4, puis on a introduit le mélange dans une boîte de Pétri placée à température ambiante. On a constaté la formation de cristaux transparents après 48 heures. Les cristaux ont été récupérés comme dans l'exemple 1, puis conservés dans un récipient étanche.

**Exemple 3****Préparation d'une solution de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>"**

On a préparé une solution aqueuse de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dont la concentration en titane [Ti] est de 0,1 M, en introduisant 5 1,8172 g de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" préparé selon le mode opératoire de l'exemple 1 dans 100 ml d'eau ultrapure. Une fraction de la solution obtenue a été diluée dix fois, pour obtenir une solution dans laquelle la concentration en titane est de 0,01 M.

10 Afin de tester l'influence de la force ionique sur la taille des particules de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" en solution, des quantités variables de KCl pulvérulent ont été ajoutées. Ces quantités correspondent à l'obtention de solutions dont la concentration en KCl, notée [Cl<sup>-</sup>], est respectivement 10<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup> 15 et 10<sup>-4</sup> M. Les diamètres hydrodynamiques des particules ont été mesurés par spectroscopie de corrélation de photons à l'aide d'un équipement Beckman-Coulter N4 plus. Des solutions polydisperses dans lesquelles les tailles de particules sont distribuées dans plusieurs classes sont obtenues pour [Ti] = 0,1 M, et [Cl<sup>-</sup>] = 10<sup>-1</sup> ou 10<sup>-4</sup> M. Des solutions monodisperses sont obtenues pour [Ti] = 0,1 M, et [Cl<sup>-</sup>] = 10<sup>-2</sup> ou 10<sup>-3</sup> M. Les diamètres hydrodynamiques pour les solutions monodisperses sont indiqués sur la figure 1. Le diamètre hydrodynamique D (en nm) est indiqué en abscisse. 20 25 Le pourcentage massique P est représenté en ordonnée et les valeurs correspondantes sont indiquées sur les lignes "S 1" et "S 2". La ligne S1 correspond à une concentration en KCl de 10<sup>-2</sup> M et la ligne S2 correspond à une concentration en KCl de 10<sup>-3</sup> M. Il apparaît que les diamètres sont centrés 30 autour de 2,2 nm. Cette valeur est proche de celle déterminée à partir des données cristallographiques et correspond à un cluster de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" entouré d'atomes de chlore et de molécules d'eau tel que représenté sur la figure 2.

**Exemple 4****Réalisation de dépôts de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" par trempage-retrait sur verre**

On a préparé dans un bécher une solution alcoolique de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dont la concentration en titane est de 0,35 M, en

introduisant 3,8161 g de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dans 60 ml d'éthanol anhydre. Le bécher contenant la solution est placé sur un support dont la hauteur est ajustable. Une plaque de verre du type "lame porte-objet de microscope" fixée à l'aide d'une pince est maintenue verticalement au-dessus du bécher. Le dépôt est réalisé par la technique dite "du trempage retrait" ou "dip coating" qui consiste à tremper la plaque de verre dans la solution, puis à la retirer à vitesse constante. Après trempage, la plaque est séchée à l'air pendant environ 5 min. Cette opération est répétée 5 fois. La plaque est ensuite placée dans un four dans lequel elle subit un traitement thermique consistant à faire monter la température en 2 h jusqu'à 300°C, à maintenir cette température pendant 4 h, puis à laisser refroidir jusqu'à 20°C en 4 h.

15 Le dépôt obtenu sur la plaque de verre se présente sous forme d'une couche homogène et transparente dont l'épaisseur, déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB), est de 100 nm. La figure 3 représente l'image MEB d'une coupe transversale du dépôt. Le diagramme de diffraction X du dépôt, représenté sur la figure 4 présente deux larges massifs situés autour de  $12,7^\circ$  et  $23,7^\circ$  qui correspondent aux distances inter-réticulaires de " $Ti_8O_{12}$ " amorphe et deux pics étroits à  $16,1^\circ$  et  $31,8^\circ$  attribuables à une phase cristallisée non identifiée. Compte tenu des hauteurs respectives des pics, la phase " $Ti_8O_{12}$ " peut être considérée comme majoritaire. Les distances inter-réticulaires de cette phase non identifiée, calculées à partir des angles en  $20 = 16,1^\circ$  et  $31,8^\circ$  par la relation  $2d\sin\theta = n\lambda$ , avec  $\lambda = 1,5418$  (Anticathode de cuivre), sont respectivement de 5,47 Å et de 30 2,82 Å.

### Exemple 5

## Réalisation de dépôts de "Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>" par trempage-retrait sur verre

On a préparé une solution alcoolique de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dont la concentration en titane est de 0,1 M, en introduisant 1,8172 g de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dans 100 ml d'éthanol anhydre. Les dépôts sont réalisés selon la méthode dite du "trempage-retrait" décrite dans l'exemple 4. Après chaque dépôt, la

plaqué de verre est séchée par un étuvage à 75°C. 5 dépôts ont ainsi été réalisés sur chaque plaque. Afin de tester l'influence d'un traitement thermique sur la structure des dépôts, les plaques de verre ont subi les programmes de 5 température suivants :

Echantillon N°	Traitement thermique		
	Température °C	Vitesse de montée (°C/min)	Durée (heure)
1	75	étuve	1h 30
2	75	2	3
	155	2	4
3	75	2	4
	155	2	4
	200	2	4
4	75	2	4
	155	2	4
	200	2	4
	255	2	4
5	75	2	4
	155	2	4
	200	2	4
	255	2	4
	420	2	4

Le dépôt obtenu sur la plaque de verre a une épaisseur, déterminée par MEB, de 200-250 nm. Sur la figure 5, qui représente l'image MEB d'une coupe transversale du dépôt correspondant à l'échantillon n° 3, la zone claire sensiblement verticale au milieu de la figure représente un gel de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>", et la zone sombre à la droite de la figure représente le substrat de verre. Les diagrammes de diffraction de RX sont représentés sur la figure 6. Les courbes correspondent dans l'ordre aux traitements thermiques n° 1, n° 2, n° 3, n° 4 et n° 5, à partir du bas. Les diagrammes montrent les massifs situés autour de 12,7° et 23,7° qui correspondent aux distances inter-réticulaires de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>", ainsi que les raies situées autour de 31,8° (pour les échantillons n° 15

2 et n° 3) et autour de  $16,1^\circ$  qui correspondent aux distances interréticulaires de  $5,47 \text{ \AA}$  et de  $2,82 \text{ \AA}$  caractéristiques de la phase inconnue obtenue également dans l'exemple 4.

5

### Exemple 6

#### Réalisation de dépôts de " $\text{Ti}_8\text{O}_{12}$ " sur verre par spin coating

Dans un bécher contenant des cristaux de " $\text{Ti}_8\text{O}_{12}$ " dissous dans 5 ml d'éthanol, on ajoute, goutte à goutte, à l'aide d'une burette, une solution alcoolique d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) dans le rapport molaire,  $R = \text{Ti/TMAOH}$ , tel que :  $1,5 \leq R \leq 3$ . Bien que l'addition de TMAOH soit interrompue avant l'apparition du précipité de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , la solution limpide évolue au cours du temps jusqu'à devenir visqueuse. Aussi, une partie du mélange en solution est déposée rapidement sur le verre par "spin-coating". La répartition des dépôts par "spin-coating" se fait par rotation d'un faible volume de solution sur le verre, à vitesse, accélération et durée de rotation contrôlées.

20

Pour observer l'influence de  $R$  sur la taille des grains lors des dépôts sur verre par "spin coating", différentes solutions ont été utilisées. Les quantités de composés utilisées sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

" $\text{Ti}_8\text{O}_{12}$ " (g)	TMAOH (g)	$R = \text{Ti/TMAOH}$
0,500	0,3428	1,5
0,500	0,2493	2
0,500	0,1558	3

La photographie MEB, présentée sur partie de gauche de la figure 7, illustre la taille des particules obtenue pour  $R = 1,5$ . L'histogramme de répartition de la surface des grains, sur lequel l'aire A en nm est en abscisse, est représenté sur la partie de droite de la figure 7. On observe une très bonne homogénéité de la dispersion des particules conduisant à un taux de recouvrement de 8%, avec une surface moyenne de particule de l'ordre de  $300 \text{ nm}^2$ , soit un diamètre d'environ 17 nm. La taille des particules diminue lorsque le

rapport Ti/TMAOH augmente, c'est-à-dire lorsque le pH de la solution alcoolique diminue. La réalisation de dépôts sur verre par "spin coating", pour des rapports Ti/TMAOH variables en milieu alcoolique, permet d'obtenir des particules 5 monodisperses fortement adhérentes au support et dont les diamètres peuvent variées de 100 nm à 3 nm.

#### Exemple 7

##### Electrodéposition de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" sur un support métallique

On a préparé une solution alcoolique de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dont la 10 concentration en titane est de 0,04 M, en introduisant 0,7269 g de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dans 100 ml de méthanol anhydre. Une électrode, constituée par une membrane de type "glass fritt" Whatman de diamètre 25 mm (diamètre de pore 20 nm) recouverte d'une fine pellicule d'or par évaporation sous vide, a 15 ensuite été polarisée à -0,5 V par rapport à une électrode de référence au calomel, pendant une heure. La quantité de courant passée correspond à 1300 Coulomb. L'analyse EDX au Microscope Electronique à Balayage (MEB) révèle un rapport proche Ti/Cl = 4 soit 80% en titane. L'image MEB représentée 20 sur la figure 8 indiquent un dépôt relativement uniforme constitué d'un agglomérat de grains de diamètre 10 nm délimitant des pores d'environ 10 nm à 20 nm de diamètre. Compte tenu du rapport Ti/Cl = 4, 75% du titane est sous forme de TiO<sub>2</sub>, le reste étant sous forme de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>".

25

#### Exemple 8

On a préparé une solution alcoolique de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dont la concentration en titane est de 0,01 M, en introduisant 0,1817 g de "Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>" dans 100 ml de méthanol anhydre. Une électrode, constituée par une membrane de type "glass fritt" 30 Whatman de diamètre 25 mm (diamètre de pore 20 nm) recouverte d'une fine pellicule d'or par évaporation sous vide, a ensuite été polarisée à -0,2 V par rapport à une électrode de référence au calomel, pendant 6 heure. La quantité de courant passée correspond à 1750 Coulomb. L'analyse EDX au 35 Microscope Electronique à Balayage (MEB) révèle un rapport proche Ti/Cl = 82/18. Compte tenu du rapport Ti/Cl 78% du

titane est sous forme de  $TiO_2$ , le reste étant sous forme de " $Ti_8O_{12}$ ".

L'image de MEB représentée, sur la figure 9 révèle la structure poreuse du dépôt.

5

### Exemple 9

L'activité photocatalytique du dépôt réalisé selon l'exemple 4 est mesurée à l'aide d'un test de dégradation du méthanol en phase gazeuse. Un volume de 6 mL d'air saturé en méthanol à  $16,3^\circ C$ , qui correspond à une concentration de 500 10 ppm, est introduit dans le réacteur à l'aide d'une seringue à gaz. L'ensemble est maintenu à l'obscurité pendant 2 à 3 h afin d'atteindre un équilibre, puis soumis à une irradiation UV ( $\lambda=360nm$ ). On observe une diminution de la concentration de méthanol de 515 ppm à 440 ppm en 6 h ce qui correspond à 15 une vitesse initiale de dégradation de  $12,5 \text{ ppm h}^{-1}$ .

Les résultats de l'activité photocatalytique du dépôt sont présentés sur la figure 10. Les points barrés d'un trait vertical représentent l'évolution en fonction du temps de la concentration en méthanol (valeur M en unités arbitraires sur l'axe de gauche) et les points non barrés représentent l'évolution en fonction du temps de la concentration en  $CO_2$  (valeur C en unités arbitraires sur l'axe de droite). Les différentes zones indiquées sur la figure correspondent aux paramètres testés. La zone notée "Obs" correspond à la 25 mise en équilibre, les deux zones "UV" correspondent à l'irradiation UV, la zone "UV+ $H_2O$ " correspond à une irradiation UV et une injection de  $H_2O$ , la zone "Obs+ $H_2O$ " correspond à une mise en équilibre avec injection de  $H_2O$ .

## Revendications

1. Procédé de préparation d'aquo-oxo chlorure de titane caractérisé en ce qu'il consiste à hydrolyser  $TiOCl_2$  soit dans une atmosphère dont le taux d'humidité est maintenu entre 50 et 60%, soit par un carbonate alcalin  $A_2CO_3$ .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $TiOCl_2$  est sous forme d'une solution aqueuse  $TiOCl_2 \cdot yHCl$ .
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration en  $HCl$  de la solution est d'environ 2 M.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que la concentration en  $TiOCl_2 \cdot yHCl$  est entre 4 M et 5,5 M.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que la solution de  $TiOCl_2 \cdot yHCl$  est placée à température ambiante au dessus d'un mélange  $H_2SO_4/H_2O$  dans des quantités respectives telles que l'humidité relative est de l'ordre de 50 à 60% et laissée en contact pendant environ 5 semaines.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on met en présence à température ambiante une solution  $TiOCl_2 \cdot yHCl$  et un carbonate alcalin  $A_2CO_3$  dans des quantités respectives telles que le rapport  $Ti/A = 4 \pm 0,5$ , et on laisse en contact pendant 48 à 72 heures.
7. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de cristaux ayant la composition massique suivante : Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%, qui correspond à la formule  $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8 \cdot HCl \cdot 7H_2O$ , caractérisé en ce qu'il présente une structure monoclinique, des paramètres de la maille monoclinique  $a = 20,3152(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,718(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 24,2606(16) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,136(7)^\circ$ , et le groupe de symétrie Cc.
8. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de cristaux selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est formé de particules monodispersées dans un solvant polaire.

## Revendications

1. Procédé de préparation d'aquo-oxo chlorure de titane caractérisé en ce qu'il consiste à hydrolyser  $TiOCl_2$  soit dans une atmosphère dont le taux d'humidité est maintenu entre 50 et 60%, soit par un carbonate alcalin  $A_2CO_3$ .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $TiOCl_2$  est sous forme d'une solution aqueuse  $TiOCl_2 \bullet yHCl$ .
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration en  $HCl$  de la solution est d'environ 2 M.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que la concentration en  $TiOCl_2 \bullet yHCl$  est entre 4 M et 5,5 M.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que la solution de  $TiOCl_2 \bullet yHCl$  est placée à température ambiante au dessus d'un mélange  $H_2SO_4/H_2O$  dans des quantités respectives telles que l'humidité relative est de l'ordre de 50 à 60% et laissée en contact pendant environ 5 semaines.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on met en présence à température ambiante une solution  $TiOCl_2 \bullet yHCl$  et un carbonate alcalin  $A_2CO_3$  dans des quantités respectives telles que le rapport  $Ti/A = 4 \pm 0,5$ , et on laisse en contact pendant 48 à 72 heures.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que  $Ti/A = 4 \pm 0,1$ .
8. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de cristaux ayant la composition massique suivante : Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%, qui correspond à la formule  $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8 \bullet HCl \bullet 7H_2O$ , caractérisé en ce qu'il présente une structure monoclinique, des paramètres de la maille monoclinique  $a = 20,3152(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,718(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 24,2606(16) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,136(7)^\circ$ , et le groupe de symétrie Cc.
9. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de cristaux selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est formé de particules monodispersées dans un solvant polaire.

**Revendications**

1. Procédé de préparation d'aquo-oxo chlorure titane caractérisé en ce qu'il consiste à hydrolyser Ti soit dans une atmosphère dont le taux d'humidité est maintenu entre 50 et 60%, soit par un carbonate alcalin  $A_2CO_3$ .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé ce que  $TiOCl_2$  est sous forme d'une solution aquatique  $TiOCl_2 \cdot yHCl$ .
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé ce que la concentration en HCl de la solution est d'environ 2 M.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé ce que la concentration en  $TiOCl_2 \cdot yHCl$  est entre 4 et 5,5 M.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé ce que la solution de  $TiOCl_2 \cdot yHCl$  est placée à température ambiante au dessus d'un mélange  $H_2SO_4/H_2O$  dans des quantités respectives telles que l'humidité relative est de l'ordre 50 à 60% et laissée en contact pendant environ 5 semaines.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé ce que l'on met en présence à température ambiante une solution  $TiOCl_2 \cdot yHCl$  et un carbonate alcalin  $A_2CO_3$  dans des quantités respectives telles que le rapport  $Ti/A = 4 \pm 0,5$ , on laisse en contact pendant 48 à 72 heures.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé ce que  $Ti/A = 4 \pm 0,1$ .
8. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de cristal ayant la composition massique suivante : Ti 26,91%, 21,36%, H 4,41%, qui correspond à la formule  $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8 \cdot HCl \cdot 7H_2O$ , caractérisé en ce qu'il présente une structure monoclinique, des paramètres de la maille monoclinique  $a = 20,3152(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,718(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 24,2606(16) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,136(7)^\circ$ , et le groupe de symétrie C.
9. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de cristal selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est formé de particules monodispersées dans un solvant polaire.

9. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdites particules ont un diamètre hydrodynamique centré autour de 2,2 nm.

10. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 5 7, caractérisé en ce qu'il est sous forme de film mince sur un substrat.

11. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 10, caractérisé en ce que le substrat est du verre.

12. Élément semi-conducteur, caractérisé en ce qu'il 10 est constitué par un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 10 ou 11.

12. Procédé de purification de l'air par photocatalyse, caractérisé en ce que le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 10 ou 11.

15 13. Procédé de purification de l'air par photocatalyse, caractérisé en ce que le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 10 ou 11.

10. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 9, caractérisé en ce que lesdites particules ont un diamètre hydrodynamique centré autour de 2,2 nm.

11. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est sous forme de film mince sur un substrat.

12. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 11, caractérisé en ce que le substrat est du verre.

13. Elément semi-conducteur, caractérisé en ce qu'il est constitué par un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 11 ou 12.

14. Procédé de purification de l'air par photocatalyse, caractérisé en ce que le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 11 ou 12.

15. Procédé de purification de d'effluents aqueux par photocatalyse, caractérisé en ce que le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 11 ou 12.

Fig. 1

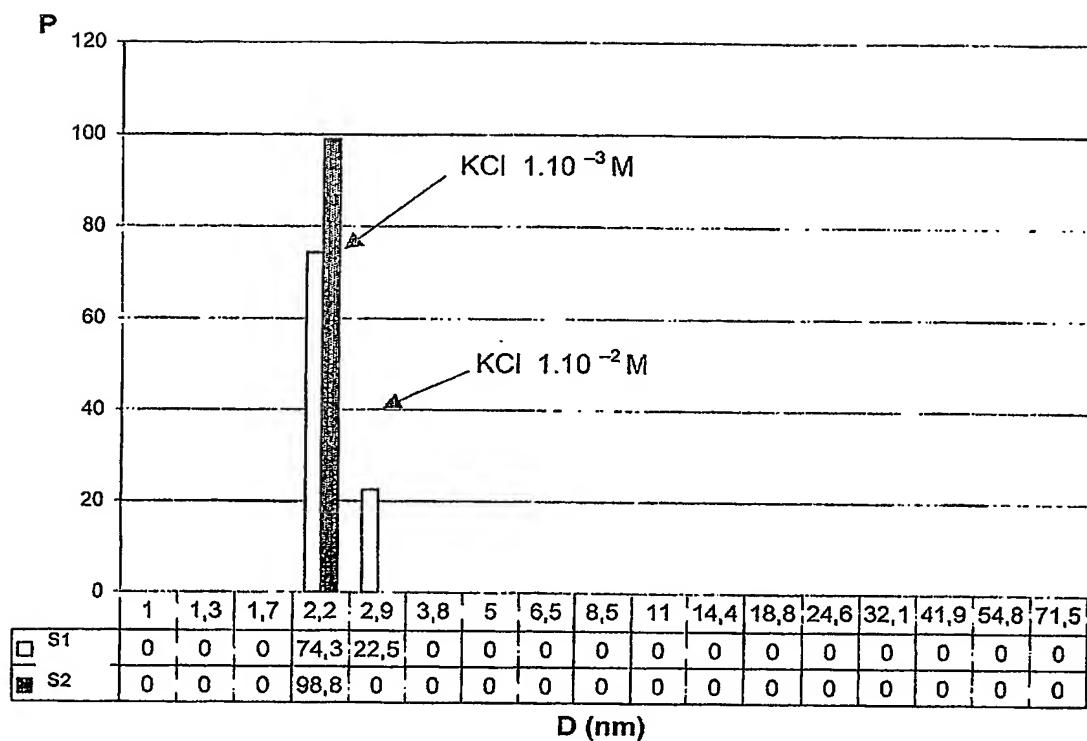


Fig. 2

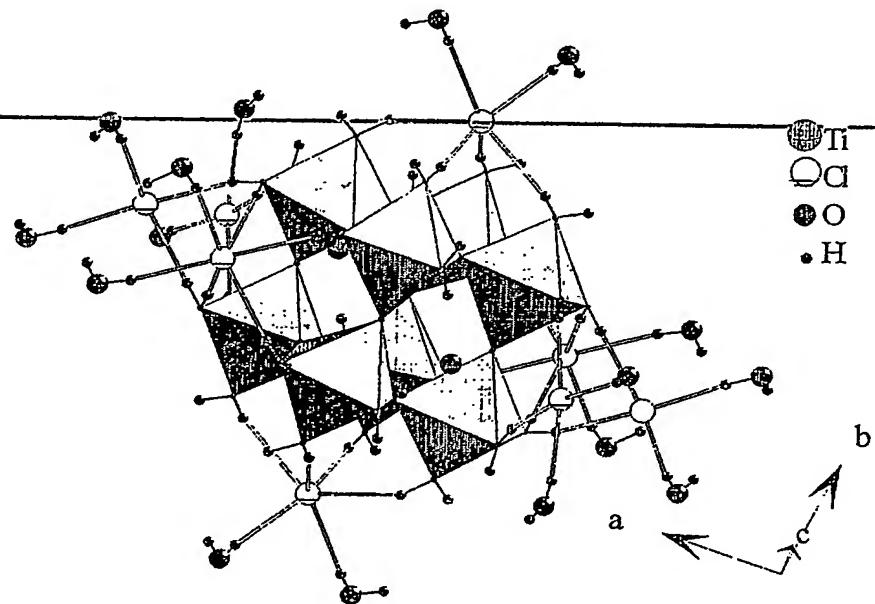


Fig. 3

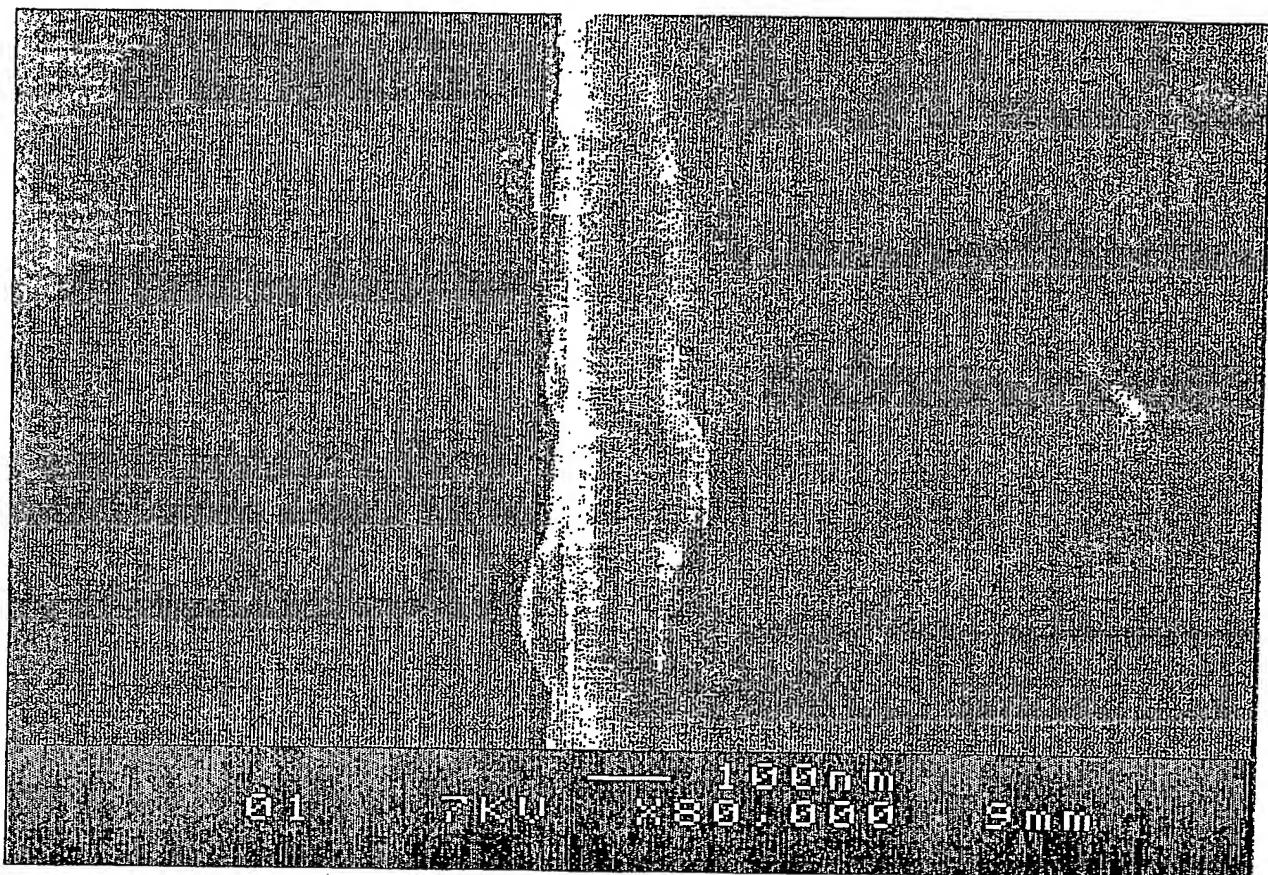


Fig. 4

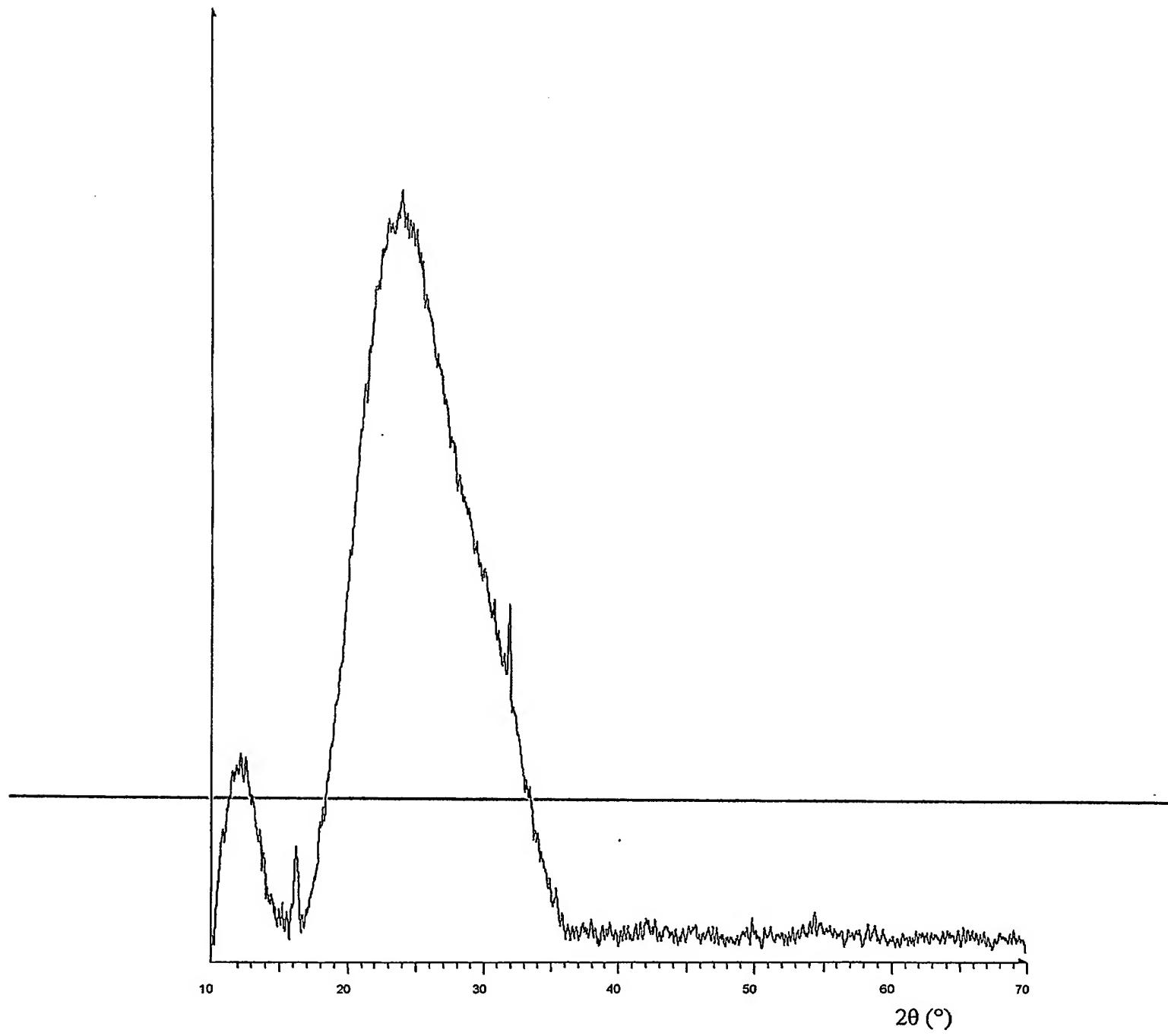


Fig. 5

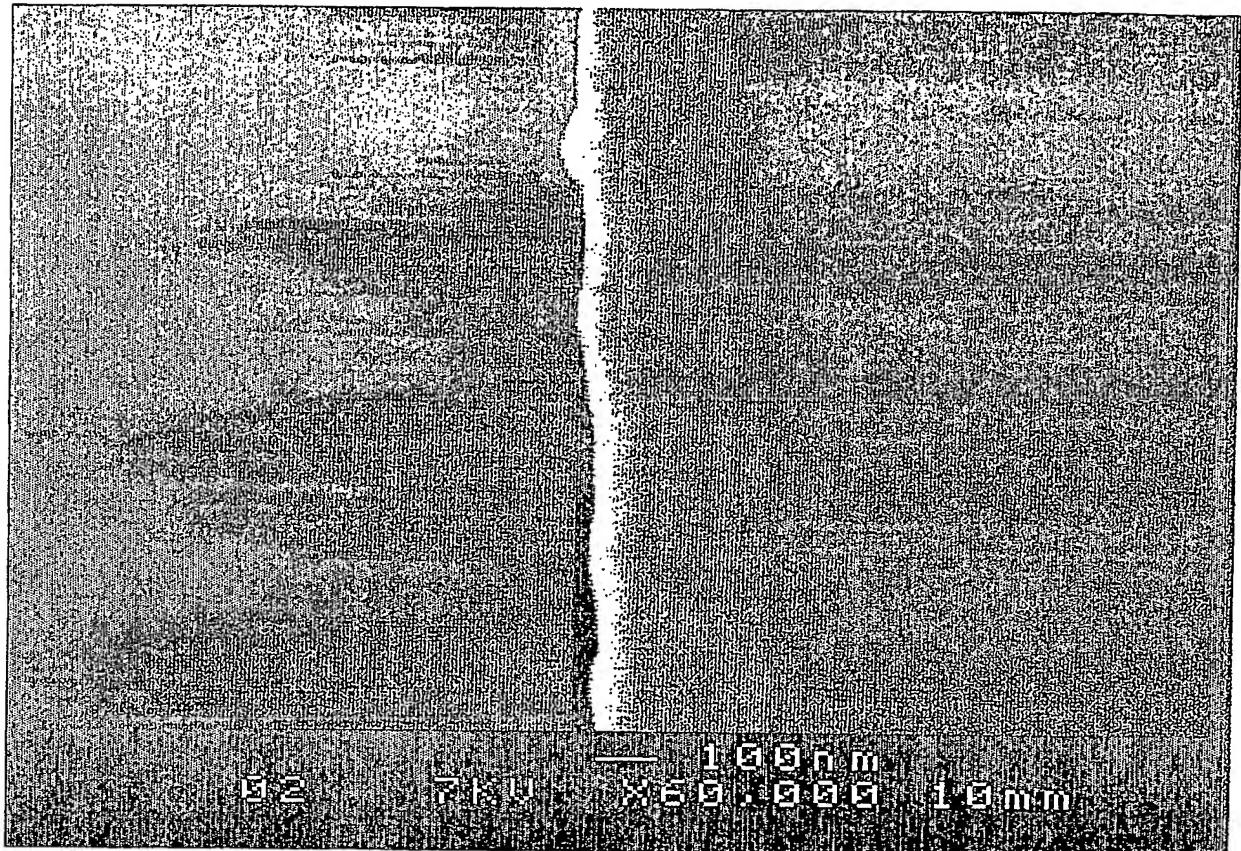


Fig. 6

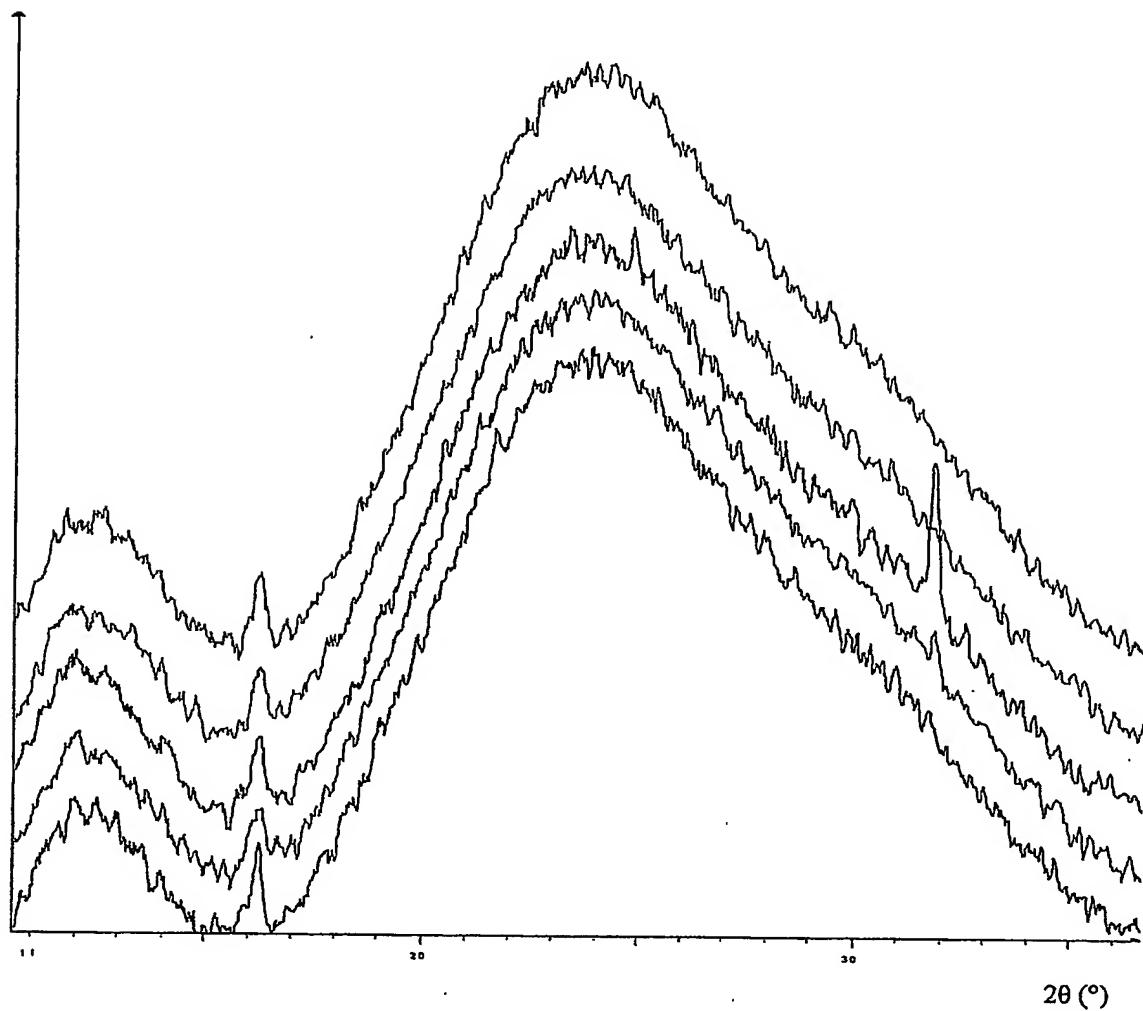


Fig. 7

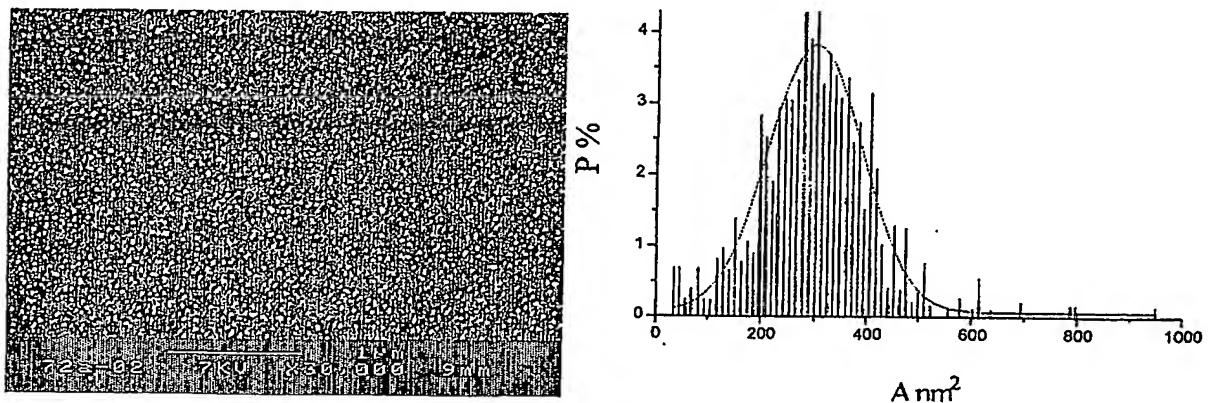


Fig. 8

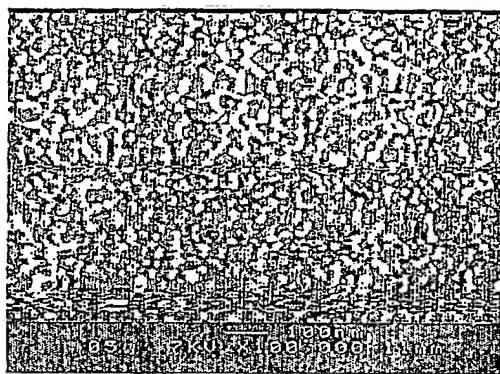


Fig. 9

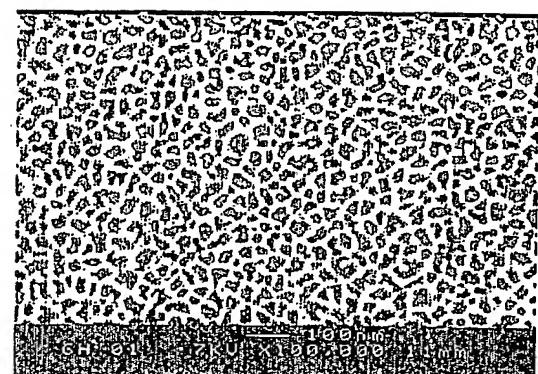
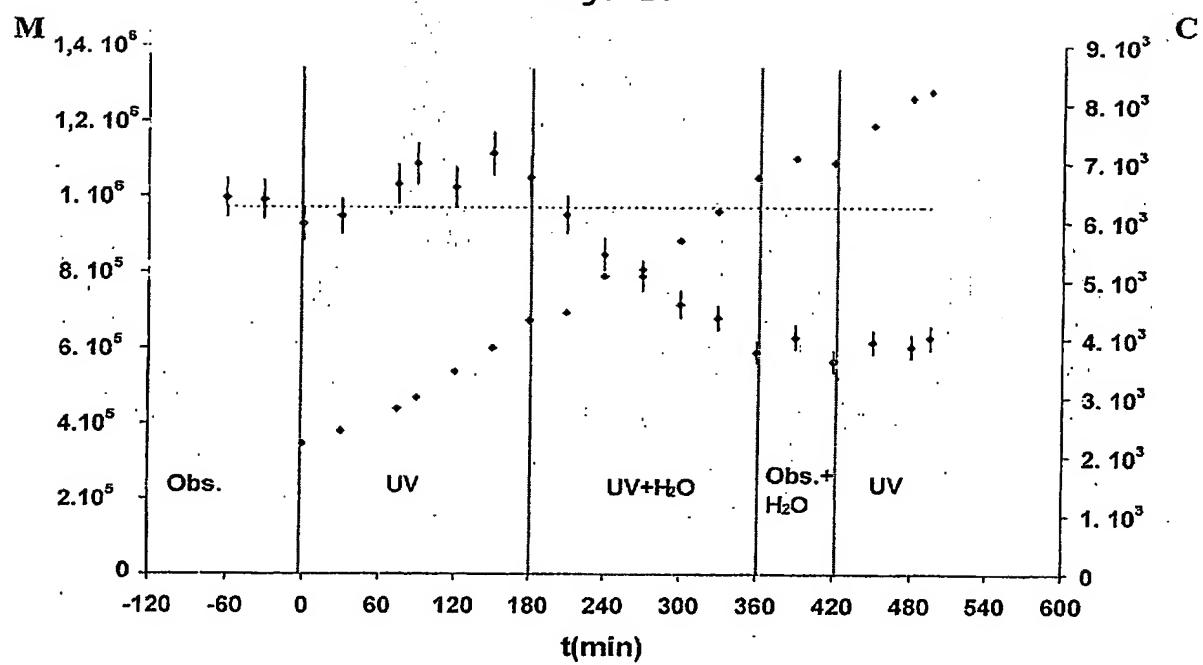


Fig. 10



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*02

### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

### DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0520FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0305619	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Aquo-oxo chlorure de titane, procédé pour sa préparation.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange F-75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BROHAN	
Prénoms		Luc	
Adresse	Rue	13, allée des Mûriers Le Petit Portricq	
	Code postal et ville	44240	LA CHAPELLE SUR ERDRE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SUTRISNO	
Prénoms		Hari	
Adresse	Rue	Faculty of Science, University of Yogyakarta Karangmalang	
	Code postal et ville	55281	YOGYAKARTA - Indonésie
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PUZENAT	
Prénoms		Eric	
Adresse	Rue	2, allée de l'Erdre	
	Code postal et ville	44000	NANTES
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR CPI 92-1232 Le 28/05/2003			



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0520FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0305619	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Aquo-oxo chlorure de titane, procédé pour sa préparation.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange F-75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» Si il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ROUET	
Prénoms		Annabelle	
Adresse	Rue	111, rue Laplace	
	Code postal et ville	85000	LA ROCHE SUR YON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		TERRISSE	
Prénoms		Hélène	
Adresse	Rue	40, rue des Maraîchers	
	Code postal et ville	44300	NANTES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Yvette SUEUR CPI 92-1232 Le 28/05/2003			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**